

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 6-136159

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCTION OF SAME

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX60861]

Translation Requested by: Tonya R. Kuehndorf 3M

Translation Provided by: Yoko and Bob Jasper
Japanese Language Services
16 Oakridge Drive
White Bear Lake, MN 55110

Phone (651) 426-3017 Fax (651) 426-8483
e-mail: jasper.jls@comcast.net

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

KOKAI PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 6-136159

Technical Disclosure Section

Int. CL. ⁵ :	C 08 J 7/04 B 32 B 9/04 H 01 B 5/14
Identification Code:	D A
Sequence Nos. for Office Use:	FI 7258-4F
Subject Code (for reference):	
Application No.:	Hei 4-312926
Application Date:	October 27, 1992
Publication Date:	May 17, 1994 (Hei-6)
No. of Claims:	8 (Total of 5 pages in the [Japanese] document)
Examination Requested:	Not yet requested
Title of Invention:	

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCTION OF SAME

[Tohmei dohdensei furumu oyobi sono seizoh houhoh]

Applicant(s):	000000941 Kanegafuchi Chemical Co., Ltd. 3-2-4 Nakanojima Kita-ku, Osaka-shi Osaka-fu
---------------	---

Inventor(s): Tatsunori Miyazaki
c/o Kanegafuchi Chemical Co., Ltd.
303 Corpo Nakagawa No. 5
50-39 Sannomiya-cho
Kamikatsura, Seikyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu

[Inventors cont.] Koji Saiki
Lune Toyonaka 121
4-6-1 Hokujo-machi
Toyonaka-shi, Osaka-fu

Akimine Hayashi
5-11-3-407 Katayama-cho
Nagata-ku, Kobe-shi
Hyogo-ken

Kenji Matsumoto
7-1-737-205
Nishi-cho, Gakuen
Nishi-ku, Kobe-shi
Hyogo-ken

Agent(s): Kenji Itami
Patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

[Translator's note: Names of products and companies are spelled phonetically in this translation.]

Specification

[Title of the invention]

Transparent conductive film and method for production of same

[Abstract]

[Constitution] A transparent conductive film characterized by the fact that transparent thin barrier film (B) consisting of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly

comprising silicon nitride on a transparent film base (A) and a transparent conductive thin film (C) consisting of a metal oxide mainly comprising indium oxide is further formed on the aforementioned film.

[Effect] The film has an excellent gas barrier effect and water vapor barrier effect as well as alkali resistance.

[Claims of the invention]

[Claim 1] A transparent conductive film characterized by the fact that a transparent thin barrier film (B) consisting of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly comprising silicon nitride on transparent film base (A) and a transparent conductive thin film (C) consisting of a metal oxide mainly comprising indium oxide is further formed on the aforementioned film.

[Claim 2] The transparent conductive film described in Claim 1 in which the thickness of the thin transparent barrier film (B) is in the range of 10-100 nm.

[Claim 3] The transparent conductive film described in Claim 1 or Claim 2 in which the thickness of the thin transparent conductive film (C) is in the range of 10-400 nm.

[Claim 4] The transparent conductive film described in Claims 1-3 in which the oxygen permeability of the thin transparent barrier film (B) is $1 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ or less and the water vapor permeability is $1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ or below.

[Claim 5] The transparent conductive film described in Claims 1-4 in which the sheet resistivity of thin transparent conductive film (C) is $100 \text{ } \Omega/\text{square}$ or below, and the light transmittance of transparent base film (A) and thin transparent barrier film (B) is at least 75%.

[Claim 6] The transparent conductive film described in Claims 1-5 in which the transparent base film (A) is a polyallylate film.

[Claim 7] A method for production of a transparent conductive film characterized by the fact that transparent thin barrier film (B) consisting of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly comprising silicon nitride is formed on transparent film base (A) by means of

a magnetron sputtering process and transparent conductive thin film (C) consisting of a metal oxide mainly comprising indium oxide is further formed on the aforementioned film by means of a magnetron sputtering process.

[Claim 8] The method of manufacturing described in Claim 7 in which the film-forming power density on the target is in the range of 0.5-5.0 W/cm² for the thin transparent barrier film and in the range of 0.1-2.0 W/cm² for thin transparent conductive film, the film-forming process pressure is in the range of 1×10^{-3} to 3×10^{-3} Torr for thin transparent barrier film and in the range of 3×10^{-3} to 9×10^{-3} Torr for the thin transparent conductive film.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Field of industrial application] The present invention pertains to a thin transparent conductive film and a method of manufacturing same, and the present invention further pertains to a transparent conductive film in which a transparent thin barrier film consisting of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly comprising silicon nitride on a transparent film base and a transparent conductive thin film consisting of a metal oxide mainly comprising indium oxide is further formed on the aforementioned film and has an excellent gas barrier effect and water vapor barrier effect as well as excellent alkali resistance, high conductivity, and transparency, and the invention also pertains to a method of manufacturing same.

[0002]

[Prior art] With the rapidity of innovation in electronics technology, an improvement in the properties of transparent electrodes is in strong demand. In particular, the application of transparent electrodes to liquid crystal display elements, photoelectric transfer elements for solar batteries, etc. is being promoted. In general, the transparent electrode used for the aforementioned applications is formed on a glass substrate. For examples of transparent electrode formed on a glass substrate, NESA glass in which tin oxide, etc. is formed into a thin film, ITO glass formed with a thin film of a mixture comprising indium oxide and tin oxide (ITO), conductive glass in

which a conductive metal thin film such as gold or silver is formed, etc. are known. However, the glass used as a substrate has disadvantages such as low impact resistance, heavy, absence of flexibility, and increase in size is difficult, and in order to compensate for the aforementioned disadvantage, transparent conductive films utilizing a plastic film as a substrate are being produced. Plastic films have advantages such as high impact resistance, flexibility, lightness of weight, ease of increase in size and good processability and transparent conductive films utilizing a plastic film as a substrate are currently used for liquid crystal display elements, touch panels, antistatic films, infrared reflective films, etc.

[0003] Currently, ITO thin films having high conductivity as well as transparency and ease of pattern formation are easy to produce and are used mainly as conductive thin films and transparent conductive films, and the aforementioned thin transparent conductive films are widely used in electronic display devices. As a method used for forming the aforementioned ITO film on a plastic film substrate processes such as a vacuum deposition process, sputtering process, ion plating process, etc. are known, and among those listed above, the magnetron sputtering process is widely used from the standpoint of high adhesion to the film, excellent uniformity of the film, ease of control of the film quality, high productivity, etc.

[0004]

[Problems to be solved by the invention] However, a film capable of adequately satisfying a variety of properties such as high gas barrier effect, water vapor barrier effect and solvent resistance cannot be achieved when a single plastic film substrate is used. Thus, in many cases, a primer coating, surface treatment, etc. is provided for the film base to form a composite film. In order to form the composite film, known methods such as a coating process or sputtering process can be used, and in the past, a coating process has been widely used for the aforementioned purpose. However, satisfactory properties cannot be achieved when the coating process is used due to restrictions in coating materials. Especially when used for the substrate of liquid crystal display elements, alkali resistance is required in the production process, but problems such as

peeling and cracking are likely to occur when immersed in a sodium hydroxide solution with a concentration of 5% for approximately 5 to 10 minutes, in many cases. The purpose of the present invention is to produce a noble transparent conductive film having superior properties that provides properties such as gas barrier effect, water vapor barrier effect, conductivity, and transparency and an absence of influence from alkali solutions represented by a sodium hydroxide solution achieved by forming a specific thin transparent barrier film on a plastic film substrate and further forming a specific thin transparent conductive film on the aforementioned film.

[0005]

[Means to solve the problem] As a result of much research conducted by the present inventors in an attempt to eliminate the aforementioned existing problems, the present invention was accomplished. In other words, the first invention is a transparent conductive film characterized by the fact that transparent thin barrier film (B) consisting of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly comprising a silicon nitride on transparent film base (A) and transparent conductive thin film (C) consisting of a metal oxide mainly comprising indium oxide is further formed on the aforementioned film. The second invention is a method for production of a transparent conductive film characterized by the fact that a transparent thin barrier film (B) consisting of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly comprising silicon nitride is formed on a transparent film base (A) by means of a magnetron sputtering process and a transparent conductive thin film (C) consisting of a metal oxide mainly comprising indium oxide is further formed on the aforementioned film by means of a magnetron sputtering process.

[0006] For the transparent base film used in the present invention, a film made of a plastic film and having a thickness in the range of 20-200 μm , preferably, in the range of 75-125 μm , light transmittance of at least 85%, preferably, at least 90%, and having excellent surface flatness is desirable. When the thickness of the substrate is in the range of 20-200 μm , a transparent film having a light transmittance of at least 85% and excellent surface flatness and uniform film thickness is likely to be produced. Furthermore, when the light transmittance of the substrate is at

least 85%, the transparency of the transparent conductive film produced is increased, the surface properties of the thin film produced are improved and micro-processability such as etching can be improved.

[0007] The aforementioned plastic film is not limited to a single film material and a composite film provided with primer coating, surface treatment, etc. for increased adhesion, improved barrier effect, improved solvent resistance, etc. may be used as well. In order to form a composite film, known methods such as a coating process or a sputtering process can be used. For the aforementioned plastic, polyallylate (PAR), polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC), polyether sulfone (PES), polysulfone, polyamide, cellulose triacetate (TAC), etc. can be mentioned, and the aforementioned plastics can be used independently or two or more different types of plastics can be mixed and used in combination. Among those listed above, polyallylate having high transparency and high heat-resistance is especially desirable and is suitable to be used for liquid crystal display elements.

[0008] For the thickness of the aforementioned thin transparent barrier film of a metal oxide mainly comprising silicon oxide or a metal nitride mainly comprising silicon nitride of the present invention, a thickness in the range of 10-100 nm is desirable and in the range of 20-60 nm is especially desirable, and an oxygen permeability of $5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ or below is desirable and $1 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ is even more desirable, and a water vapor barrier effect of 5 g/m^2 or below is desirable and 1 g/m^2 or below is even more desirable. The metal nitride [sic], a metal oxide mainly comprising silicon oxide is a silicon dioxide or a compound mainly comprising the same, and is a compound containing one or more metal oxides such as silicon monoxide and aluminum oxide, and the metal nitride mainly comprising silicon nitride is a silicon nitride or a compound mainly comprising the same, and is a compound containing one or more metal nitrides such as aluminum nitride. For specific examples of the aforementioned compounds, for example, SiO_x , SiAlN , etc. can be mentioned. Among the aforementioned metal oxides mainly comprising a silicon oxide or metal nitride mainly comprising silicon nitride, those with SiO_x , especially, those with the value

of x in the range of 1.3-1.8, preferably, in the range of 1.5-1.8, are desirable since excellent alkali resistance can be achieved while retaining oxygen gas and water vapor barrier effect.

[0009] The thickness of the transparent conductive film of metal oxide mainly comprising indium oxide is in the range of 10-400 nm, preferably, in the range of 50-200 nm and especially, in the range of 60-150 nm, and the light transmittance is at least 80%, preferably, at least 85%, and the sheet resistivity of 100 Ω /square or below, preferably, 500 Ω /square or below and the transparent conductive film has a uniform film thickness distribution. When the thickness of the thin transparent conductive film is in the range of 10-400 nm, the target sheet resistivity and light transmittance are likely to be achieved. Furthermore, when the light transmittance of the aforementioned thin transparent conductive film is 80% or above, high transparency of the transparent conductive film is likely to be achieved. The metal oxide mainly comprising indium oxide is an indium oxide or a compound mainly comprising the same preferably, a compound containing at least 80% (wt%, same applies below), preferably, in the range of 90-95%, of indium oxide and 20% or less, preferably, 5-10% of one or more other metal oxides such as tin oxide or cadmium oxide, and for specific examples of the aforementioned compounds, ITO, CdIn_2O_4 , etc. can be mentioned. Among metal oxides mainly comprising the aforementioned indium oxide, ITO is desirable, and in particular, those containing 10% or less, preferably, 5-10% of tin in terms of metal, are desirable from the standpoint of reduced sheet resistance while maintaining high transparency.

[0010] An example of a method of manufacturing the transparent conductive film of the present invention is explained below. The transparent conductive film of the present invention is produced by a known method such as a magnetron sputtering process. For the target used for film formation, a mixed sintered compact mainly comprising silicon oxide and other metal oxides such as aluminum oxide and a metal nitride mainly comprising silicon nitride and other metal nitrides such as aluminum nitride can be used for the thin transparent barrier film as described above. It is further desirable when a composite oxide sintered compact comprising silicon dioxide and silicon

monoxide is used. In the case of a thin transparent conductive film, a composite oxide sintered compact comprising indium oxide or a metal oxide mainly comprising that and other metal oxides such as tin oxide is used. It is further desirable when a sintered compact comprising ITO (mixture of indium oxide and tin oxide) is used. As for the ratio of the indium oxide and tin oxide in the ITO, 10% or less of tin in terms of metal is desirable as described above.

[0011] For the composition of the gas used at the time of the sputtering process, an inert gas such as argon or a gas mainly comprising the aforementioned inert gas with oxygen, hydrogen, etc. added, can be mentioned. For the total gas pressure, a pressure in the range of 1×10^{-3} Torr to 3×10^{-3} Torr is used for the aforementioned thin transparent barrier film. When the pressure used is less than 1×10^{-3} Torr, discharge becomes unstable; on the other hand, when 3×10^{-3} Torr or above, the gas barrier effect is reduced. In the case of a transparent conductive film, a pressure in the range of 3×10^{-3} Torr to 9×10^{-3} Torr is desirable. When the pressure used is less than 3×10^{-3} Torr, alkali resistance is reduced; on the other hand, when 9×10^{-3} Torr or above, the sheet resistance is reduced and it is not practical. As for the gas ratio, for example, in the case of an ITO thin film, it is desirable when the oxygen partial pressure is controlled within the range of 0.5-5%. The resistance increases when 0.5% or below or 5% or above. The power source used may be either DC (direct current) or RF (high frequency), and in the case of the thin transparent barrier film, RF is desirable from the standpoint of properties of the target, and DC is desirable for thin transparent conductive film from the standpoint of productivity. Sputtering is achieved through control of the power input to the target taking the aforementioned conditions into consideration. In the case of the thin transparent barrier film, it is desirable when film formation is carried out at an RF power density of approximately $0.5\text{--}5\text{ W/cm}^2$, and at least 1.1 W/cm^2 is further desirable. When the power density is less than 0.5 W/cm^2 , the barrier effect is insufficient. Furthermore, the higher the power density, the more desirable it is but it is not possible to use a power density beyond 5 W/cm^2 due to cooling required for the target. As explained above, it is desirable when the thickness of the thin film is in the range of 10-100 nm, and in the range of 20-60 nm is especially desirable. In the

case of thin transparent conductive film, it is desirable when film formation is achieved at approximately DC 0.1-2 W/cm², and it is further desirable when film formation is achieved at 1.2 W/cm² or below. When the aforementioned value is less than 0.1 W/cm², productivity becomes very low. On the other hand, when the aforementioned value exceeds 2 W/cm², alkali resistance becomes insufficient. As explained above, it is desirable when the thickness of the thin film is in the range of 10-400 nm, and in the range of 50-200 nm is even more desirable, and in the range of 60-150 nm is especially desirable.

[0012]

[Working Examples] The present invention is explained further in specific terms with the working examples below, but the present invention is not limited by the working examples below. It should be noted that evaluation of properties was carried out according to the methods explained below.

[Oxygen gas barrier effect] An OX-TRAN100 of the Modern Control Co. of the USA was used and the measurement is given in units of cc/m²/day.

[Water vapor barrier effect] The measurement was done by the moisture permeability test method (cup method) for waterproof packaging material according to the specification of JIS-Z-0208.

[Sheet resistance] The measurement was done according to the four-probe resistance measurement method.

[Light transmittance] Air was used as the reference, and the transmittance that includes the film substrate at a wavelength of 550 nm is shown as a percentage.

[Alkali resistance] A sample was dipped in 5% sodium hydroxide solution for 10 minutes, and the change in appearance, in particular, peeling, was examined and the change in the resistivity from before to after the treatment was examined. In other words, the resistivity of the sheet before the treatment R₀ was compared with the resistivity of the sheet after the treatment R, R/R₀.

[0013] Working Example 1

For the substrate, a transparent polyallylate film with a thickness of 125 μm was used, for the target thin transparent barrier film, SiO_{1.5} was used and for the target thin transparent conductive

film, an ITO containing tin oxide ratio of 10% was used, and for the thin transparent barrier film, argon alone was used at a total gas pressure of 1.0 mTorr and gas flow of 10 sccm as a sputtering gas for the thin transparent barrier film for the thin transparent conductive film, argon with 1% oxygen added was used at a total gas pressure of 7 mTorr and gas flow of 20 sccm for thin transparent barrier film; for the power conditions, RF 400 W (2.35 W/cm^2) was used for the thin transparent barrier film and DC 0.6 A 250 V (0.88 W/cm^2) was used for thin transparent conductive film and film formation was carried out by a magnetron sputtering device (product of Shimazu Manufacturer Co., (Ltd.), Model HSM-720). A treatment was provided for 1.5 minutes for the aforementioned thin transparent barrier film to achieve a thickness of 30 nm and a treatment was provided for 3 minutes for the aforementioned thin transparent conductive film to produce a transparent conductive film with a thickness of 100 nm. The properties measured are shown in Table I below. As is clearly shown in Table I, a transparent conductive film having a sheet resistivity of $74 \Omega/\text{square}$, light transmittance of 79%, oxygen gas barrier effect of $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$, water vapor barrier effect of $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ and having excellent alkali resistance was produced.

[0014] Comparative Example 1

The aforementioned substrate film and other conditions described in Working Example 1 are used but the film formation power of the thin transparent conductive film was changed to DC 1.6A 250V (2.35 W/cm^2) and film formation was carried out. A treatment was provided for 1.5 minutes for the aforementioned thin transparent barrier film to achieve a thickness of 30 nm and treatment was provided for 1 minute for the aforementioned thin transparent conductive film so as to produce a transparent conductive film with a thickness of 100 nm. As is clearly shown in Table I, production of a transparent conductive film having a sheet resistivity of $45 \Omega/\text{square}$, light transmittance of 79%, and oxygen gas barrier effect of $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ can be produced when the film-forming condition for the thin transparent conductive film exceeds 2 W/cm^2 , but alkali resistance was insufficient and peeling of the thin film took place and assembly of a liquid crystal cell was not possible.

[0015] Comparative Example 2

The aforementioned substrate film and other conditions described in Working Example 1 were used but the processing pressure at the time of film formation of the thin transparent conductive film were changed to 1×10^{-3} Torr and film formation was carried out. A treatment was provided for 1.5 minutes for the aforementioned thin transparent barrier film to achieve a thickness of 30 nm and treatment was provided for 3 minute for the aforementioned thin transparent conductive film to produce a transparent conductive film with a thickness of 100 nm. As is clearly shown in Table 1, production of a transparent conductive film having a sheet resistivity of 45 Ω /square, light transmittance of 79% and oxygen gas barrier effect of 0.5 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ can be produced when the processing pressure at the time of the film formation of thin transparent conductive film was changed to 3×10^{-3} Torr or below but alkali resistance was insufficient and peeling of the thin film took place and, as in the case of the aforementioned comparative example 1, assembly of a liquid crystal cell was not possible.

[0016] [Table 1]

	Oxygen gas barrier effect $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$	Water vapor barrier effect $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$	Sheet resistivity Ω/square	Light transmittance % at 550 nm	Alkali resistance	
					Appearance	Change in resistivity
Working example 1	0.5	0.5	74	79	O	1.0
Comparative example 1	0.5	0.5	45	79	x (peeled)	∞
Comparative example 2	0.5	0.5	35	79	x (peeled)	∞

* Alkali resistance test was carried out by dipping a sample in a 5 wt% NaOH solution for 10 minutes and the change in appearance and sheet resistivity (R/R_0) were examined.

[0017]

[Effect of the invention] The transparent conductive film of the present invention has sheet resistance and light transmittance equal to or higher than those of transparent conductive glass as well as excellent gas barrier effect and water vapor barrier effect. Furthermore, when the thin film formation conditions are controlled, sufficient alkali resistance can be achieved for use as the substrate of a liquid crystal cell. Furthermore, a transparent film base is used, thus, high impact resistance, flexibility, lightness of weight, ease of increase in size, high processability, etc. can be achieved.

//Continued from the first page//

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136159

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	特許整理番号	F1	技術表示範囲
C 0 8 J	7/01	D		
B 3 2 B	9/01	7258-4F		
H 0 1 B	5/14	A		

審査請求 未請求 請求書の数8(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-31225	(71)出願人	00000241 藤岡化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月27日	(72)発明者	宮崎 龍法 京都府京都市西京区上桂二ノ宮町50-30 第5コーポ中川303
		(72)発明者	斎木 幸治 大阪府豊中市北条町4-8-1 ルネ豊中 121
		(72)発明者	林 明雄 兵庫県神戸市長田区片山町5-11-3- 407
		(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性フィルムおよびその製造法

(57)【要約】

【構成】 透明フィルム基板(A)上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素酸化物を主体とする金属酸化物の透明/バリヤー性薄膜(B)を形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜(C)を形成したことを特徴とする透明導電性フィルム。

【効果】 優れたガラス/バリヤー性及ばり素酸化物/バリヤー性を有するとともに、耐アルカリ性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明フィルム基板（A）上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素酸化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜（B）を形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜（C）を形成したことを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】 透明バリヤー性薄膜（B）の厚みが10～100nmである請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 透明導電性薄膜（C）の厚みが10～400nmである請求項1又は2記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】 透明バリヤー性薄膜（B）の酸素透過度が $1\text{cc}/\text{cm}^2/\text{day}$ 以下及び水蒸気透過度が $1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下である請求項1～3記載の透明導電性フィルム。

【請求項5】 透明導電性薄膜（C）シート抵抗値が $100\Omega/\square$ 以下であり、かつ透明フィルム基板（A）および透明バリヤー性薄膜（B）を含めた光線透過率が75%以上である請求項1～4記載の透明導電性フィルム。

【請求項6】 透明フィルム基板（A）がポリアリレートフィルムからなる請求項1～5記載の透明導電性フィルム。

【請求項7】 透明フィルム基板（A）上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素酸化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜（B）をマグネトロンプラッタリング法により形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜（C）をマグネトロンスパッタリング法により形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造法。

【請求項8】 ターゲット上の成膜パワー密度が、透明バリヤー性薄膜の場合は0.5～5.0W/cm²、透明導電性薄膜の場合は0.1～2.0W/cm²であり、成膜アークセス圧力が、透明バリヤー性薄膜の場合は $1\times 10^{-3}\sim 3\times 10^{-1}\text{ Torr}$ 、透明導電性薄膜の場合は $3\times 10^{-3}\sim 9\times 10^{-1}\text{ Torr}$ である請求項7記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明導電性フィルムおよびその製造法に関し、更に詳しくは、透明フィルム基板上に珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素酸化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜の上に、インジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜を形成した、水蒸気バリヤー、ガスバリヤー、耐アルカリ性、導電性および透明性の良好な透明導電性フィルムおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス技術の急速な進歩とともに、透明電極の特性の向上が急務となっている。特

に液晶表示素子、太陽電池用光電変換素子などへの応用が進んでいる。これらに用いる透明電極は、一般にガラス基板上に形成される。ガラス基板上に形成されたものの例として、たとえば酸化錫などを薄膜加工したネリガラス、酸化インジウムと酸化錫の混合物（ITO）の薄膜を形成したITOガラス、金、銀などの導電性金属薄膜を形成した導電性ガラスなどが知られている。しかしながら、基板として用いるガラスには、衝撃に弱い、重い、可撓性がない、大面積化がしにくい、などの欠点があり、これらの欠点を補う意味でプラスチックフィルムを基板とする透明導電性フィルムも製造されている。プラスチックフィルムは、耐衝撃性、可撓性、軽量、大面積化の容易さ、加工性の良さなどの利点を有しており、プラスチックフィルムを基板とする透明導電性フィルムは、現在でも液晶表示素子、タッチパネル、静電防止フィルム、赤外線反射膜などに用いられている。

【0003】現在透明導電性フィルムに用いられている導電性薄膜は、導電性と透明性の双方に優れ、しかもバターン加工が容易であるITO薄膜が主流であり、この透明導電性薄膜はエレクトロニクス表示デバイス分野で広く利用されている。前記ITO薄膜をプラスチックフィルム基板上に形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが知られており、これらのうちでは、フィルムへの密着性がよい、膜の均一性がよい、膜質のコントロールが容易である、生産性がよい、などの理由から、マグネトロンスパッタリング法が多く利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、単一のプラスチックフィルム基材ではガスバリヤー性、水蒸気バリヤー性、耐湿潤性などの諸特性を満足するものは得られない。そのため、フィルム基材に対し下塗や表面処理を施し複合化することが多い。複合化に当たっては、コーティング、スパッタリングなどの公知の方法を用いばよいが、従来はコーティングによる複合化が広く用いられていた、しかし、コーティングによる複合化では、コーティング材料の制約上、十分な特性が得られなかった。特に液晶表示素子用の基板としては、その製造工程上、耐アルカリ性が必須であるが、5%程度の濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する5～10分の浸漬で割裂、亀裂などの障害が発生することが多かった。本発明は、プラスチックフィルム基板上に特定の透明バリヤー性薄膜及びその上に特定の透明導電性薄膜を形成することにより、ガスバリヤー性、水蒸気バリヤー性、導電性、透明性の諸特性を満足し、かつ水酸化ナトリウム水溶液に代表されるアルカリ溶液に侵されないという、これまで得られなかった優れた特性を持つ透明導電性フィルムを得ることを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記欠点に

鑑み前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明の第1は、透明フィルム基板(A)上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜(B)を形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜(C)を形成したことを特徴とする透明導電性フィルムを、本発明の第2は、透明フィルム基板(A)上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜(B)をマ

グネトロンスパッタリング法により形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜(C)をマグネトロンスパッタリング法により形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造法を、それぞれ内容とする。

【0006】本発明に用いられる透明フィルム基板としては、プラスチックフィルムから形成された厚さが好ましくは20〜200 μm 程度、より好ましくは75〜125 μm 程度で、光線透過率が好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、表面の平滑性が良好なフィルムが好適である。基板の厚さが20〜200 μm の範囲内の場合には、光線透過率が85%以上で表面の平滑性が良好でフィルムの厚みの均一な透明性フィルムが得られやすい。また基板の光線透過率が85%以上の場合には、得られる透明導電性フィルムの透明度も良好となり、かつ薄膜の表面性も良好となり、エッチングなどの微細加工性も向上する。

【0007】前記プラスチックフィルムは、単一の素材からのフィルムに限定されるものではなく、付着強度の改善、バリヤー性の向上、耐溶剤性の改善などの目的で、各種平塗や表面処理を施した複合フィルムであってもよい。複合化にあたっては、コーティング、スパッタリングなどの公知の方法を用いることができる。上記プラスチックとしては、たとえばポリアクリレート(PAR)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリサルフォン、ポリアミド、セルローストリアセテート(TAC)などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらのプラスチックの中では、透明性が高く、耐熱性に優れたポリアクリレートが好ましく、特に液晶表示素子の用途に使用するのに好ましい。

【0008】本発明における珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜としては、厚さ10〜100nm程度が好ましく、より好ましくは30〜60nm程度である。また酸素透過率は5cc/m²/day以下が好ましく、より好ましくは1cc/m²/day以下、水蒸気透過率は5g/m²/day以下が好ましく、より好ましくは1g/m²/day以下のバリヤー性薄膜である。珪素酸化物を主体とした金属酸

化物を主体とした金属窒化物とは、二酸化珪素あるいはこれを主成分として含み、一酸化珪素、酸化アルミニウムなどの金属酸化物の1種以上を含む化合物であり、また珪素窒化物を主体とした金属窒化物とは、窒化珪素あるいはこれを主成分として含み、窒化アルミニウムなどの金属窒化物の1種以上を含む化合物である。これら具体例としては、例えばSiO₂、Si₃N₄などが挙げられる。前記珪素酸化物を主体とした金属酸化物または珪素窒化物を主体とした金属窒化物のうちでもSiO_x、特にxの値が1.3〜1.8、好ましくは1.5〜1.8のものが、酸素ガスおよび水蒸気バリヤー性を維持しつつ、優れた耐アルカリ性を発現することから好ましい。

【0009】本発明におけるインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜としては、厚さ10〜400nm程度が好ましく、より好ましくは50〜200nm程度、更に好ましくは60〜150nm程度であり、光線透過率は80%以上が好ましく、より好ましくは85%以上であり、シート抵抗は10Ω/□以下が好ましく、より好ましくは50Ω/□以下で膜厚分布の均一な透明導電性薄膜である。透明導電性薄膜の厚さが10〜400nm程度の範囲内の場合には、シート抵抗および光線透過率の双方を目的の範囲にしやすい。また、前記透明導電性薄膜の光線透過率が80%程度以上の場合には、透明導電性フィルムの透明性も良好にいう。インジウム酸化物を主体とする金属酸化物には、酸化インジウムまたはこれを主成分、好ましくは80%（重量%、以下同様）以上、より好ましくは90〜99%含み、酸化スズ、酸化カドミウムなどの他の金属酸化物の1種以上を好ましくは20%以下、より好ましくは5〜10%含む化合物であり、この化合物の具体例としては、例えばITO、Cd₂SnO₄などが挙げられる。前記インジウム酸化物を主体とした金属酸化物のうちでもITO、特に金属換算でスズが好ましくは10%以下、より好ましくは5〜10%のものが、高い透明性を維持しつつシート抵抗を下げる点から好ましい。

【0010】つぎに、本発明の透明導電性フィルム製造の一例について説明する。本発明の透明導電性フィルムとは、たとえばマグネトロンスパッタリング法など公知の方法によって製造される。成膜に使用するターゲットとしては、透明バリヤー性薄膜の場合は、前述のように珪素酸化物を主体として酸化アルミニウムなどの他の金属酸化物または珪素窒化物を主体として窒化アルミニウムのような金属窒化物の混合焼結体を用いられる。特に二酸化珪素と一酸化珪素の複合酸化物焼結体を用いるのが望ましい。透明導電性薄膜の場合は、酸化インジウムまたはこれを主成分として酸化スズなどの他の金属酸化物を含む複合酸化物焼結体を用いられる。とくにITO（酸化インジウムと酸化スズの混合物）の焼結体を用いるのが望ましい。ITOの酸化インジウムと酸化スズの

比率としては、前述のように、金額換算でズスが10%以下のものが望ましい。

【0011】スパッタリング時のガス組成としては、アルゴンなどの不活性ガスまたはこれを主成分として酸素、水素などを加えたものが用いられる。総ガス圧としては、透明バリアー性薄膜の場合は 1×10^{-2} Torr $\sim 3 \times 10^{-2}$ Torrが好ましい、 1×10^{-2} Torrよりも小さくなると放電が不安定となり、また 3×10^{-2} Torrより大きくなるとガスバリアー性が低下する。透明導電性薄膜の場合は 3×10^{-2} Torr $\sim 9 \times 10^{-2}$ Torrが好ましい、 3×10^{-2} Torrよりも小さくなると耐アルカリ性が悪化し、また 9×10^{-2} Torrより大きくなるとシート抵抗が悪化し実用的でない。ガス比率としては、たとえば1:10薄膜の場合、酸素分圧を総ガス圧の0.5~5%の範囲でコントロールするのが望ましい。0.5%未満でも、5%を超えても抵抗が増大する。使用する電源はDC（直流）、RF（高周波）のいずれでもよいが、透明バリアー性薄膜の場合はターゲットの物性からRFが望ましく、透明導電性薄膜の場合は生産性の観点からDCが望ましい。スパッタリングは上記の各条件を勘案しつつ、ターゲットへの投入電力などをコントロールすることにより行う。透明バリアー性薄膜の場合は、RF0.5~5W/cm²程度の電力密度で成膜することが望ましく、さらには1.1W/cm²以上であることを一層望ましい。0.5W/cm²よりも小さくなるとバリアー性が不十分であり、また電力密度が大きいくれ好ましいが、ターゲット用加熱力の問題から5W/cm²よりも大ききすることは困難である。薄膜の厚みは前記のとおり10~100nmが好ましく、より好ましくは30~60nmである。透明導電性薄膜の場合は、DC0.1~2W/cm²程度で成膜することが望ましく、さらには1~2W/cm²以下で成膜するのが一層望ましい。0.1W/cm²よりも小さくなると生産性が極めて悪く、2W/cm²よりも大きくなると耐アルカリ性が不十分となる。薄膜の厚みは前記のとおり10~400nmが好ましく、より好ましくは50~200nm、更に好ましくは60~150nmである。

【0012】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、物性の評価は下記の方法により行った。

〈酸素ガスバリアー性〉米国モダンコントロール社製のOX-TRAN100を用いて測定し、cc/m²/dayの単位で表示した。

〈水蒸気バリアー性〉防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）JIS-Z-0308に基づいて測定した。

〈シート抵抗〉四探针抵抗率測定法に準じて測定した。〈光線透過率〉空気をリファレンスとして波長550nmでのフィルム基板を含めた透過率を100分率で表し

た。

〈耐アルカリ性〉5%水酸化ナトリウム水溶液にサンプルを10分間浸漬し、外観の変化、特に剥離の有無を観察すると同時に、処理前後のシート抵抗の変化を調べた。すなわち、処理前のシート抵抗をR₀、処理後のそれをRとし、R/R₀の値を比較した。

【0013】実施例1

基板として125mmポリシリケート透明フィルム、透明バリアー性薄膜用ターゲットとしてSiO₂、透明導電性薄膜ターゲットとして酸化スズ比10%の「T-O、スパッタガスとして透明バリアー性薄膜はアルゴンのみで総ガス圧1.0mTorr、ガス流量10sccm、透明導電性薄膜ではアルゴンに酸素を1%加えたもので総ガス圧7mTorr、ガス流量20sccm、パワー条件として透明バリアー性薄膜はRF400W（2.35W/cm²）、透明導電性薄膜ではDC0.6A250V（0.58W/cm²）となるようにして、マゼトロンスバックリング装置（島津製作所（株）製HSM-720型）にて成膜を行った。透明バリアー性薄膜は1.5分処理し、厚さ30nm、透明導電性薄膜は3分処理し、厚さ100nmの厚みの透明導電性フィルムを得た。物性の測定結果を表1に示す。表1から明らかな如く、シート抵抗4Ω/□、光線透過率79%、酸素ガスバリアー性0.5cc/m²/day、水蒸気バリアー性0.5g/m²/dayであり、かつ耐アルカリ性の十分な透明導電性フィルムが得られた。

【0014】比較例1

基板フィルムその他の条件は実施例1と同様とし、透明導電性薄膜の成膜パワーをDC1.6A250V（2.35W/cm²）となるようにして、成膜を行った。透明バリアー性薄膜は1.5分処理し、厚さ30nm、透明導電性薄膜は1分処理し、厚さ100nmとなる透明導電性フィルムを得た。表1から明らかな如く、透明導電性薄膜の成膜パワーが2W/cm²を超えると、シート抵抗45Ω/□、光線透過率79%、酸素ガスバリアー性0.5g/m²/dayとなる透明導電性フィルムが得られるが、耐アルカリ性が不十分で薄膜が剥離してしまい、液晶セル組立が不可能であった。

【0015】比較例2

基板フィルムその他の条件は実施例1と同様とし、透明導電性薄膜の成膜時のプロセス圧力を 1×10^{-2} Torrとして成膜した。透明バリアー性薄膜は1.5分処理し、厚さ30nm、透明導電性薄膜は3分処理し、厚さ100nmとなる透明導電性フィルムを得た。表1から明らかな如く、透明導電性薄膜の成膜プロセス圧力を 3×10^{-2} Torr未満とすると、シート抵抗45Ω/□、光線透過率79%、酸素ガスバリアー性0.5cc/m²/day、水蒸気バリアー性0.5g/m²/dayとなる透明導電性フィルムが得られるが、透明導電性薄膜の成膜プロセス圧力が低いために、比較例1と同様に、アルカリによる剥離が

発生し、液晶セル組立は不可能であった。

*【表1】

【0016】

*

	酸素バ リヤー性 cc/s ² /day	水蒸気バ リヤー性 g/s ² /day	シート抵 抗 Ω/□	光線透過率 %λ550nm	耐アルカリ性 外観 低抵抗変化
実施例1	0.5	0.5	7.4	7.9	○ 1.0
比較例1	0.5	0.5	4.5	7.9	× (剥離) ∞
比較例2	0.5	0.5	3.5	7.9	× (剥離) ∞

*耐アルカリテストは、5重量%NaOH水溶液に10分間浸漬後、外観およびシート抵抗の変化(R/R₀)を観察した。

【0017】

【発明の効果】本発明の透明導電性フィルムは、シート抵抗および光線透過率が透明導電性ガラスと同程度以上の性能を有し、かつ優れたガスバリアー性及び水蒸気バ

リアー性を有する。更には、薄膜の成膜条件をコントロールすることにより、液晶セル基板として使用した場合などに、十分な耐アルカリ性を有する。また、透明フィルム基板を使用しているため、耐衝撃性、軽量、可撓性、大面積化のしやすさ、加工性の良さなどの特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 賢次

兵庫県神戸市西区字園西町7丁目1番地
707号棟205